ÜBER EINIGE

DEN SULFIDEN UND SCHWEFELBASEN ANALOGE SELEN-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

HERMANN ÜLSMANN

AUS BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1860.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0093

In dem hiesigen Laboratorium, weil es Gelegenheit hatte, in den Besitz eines grösseren Vorraths von selenhaltigem Flugstaub von den Mansfeld'schen Kupferwerken zu gelangen, sind schon mannigfaltige Arbeiten über Verbindungen des früher so selten gewesenen Selens ausgeführt und die Resultate derselben meist zum Gegenstande von Dissertationen genommen worden. Siemens [1]) stellte das Selenmercaptan $C^4H^6Se^2$ dar durch Behandeln von ätherschwefelsaurem Kalk mit Kaliumselenhydrat; Joy [2]) machte eine Untersuchung über das Selenäthyl C^4H^5Se in Bezug auf seine Eigenschaft, sich wie ein organisches Radikal zu verhalten; Dean [3]) untersuchte von demselben Gesichtspunkte aus das durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryt mit Selenkalium erhaltene Selenäthyl C^2H^3Se; Schillerup [4]) versuchte, das dem Senföl analoge Selencyanallyl $C^8NH^5Se^2$ darzustellen; Little [5]) machte eine Arbeit über verschiedene, durch directes Zusammenschmelzen er-

---

1) Annalen der Chemie u. Pharmacie Bd. 61, S. 360.

2) Dieselben Annalen Bd. 86, S. 35.

3) On organic compounds of Selenium and Tellurium, Inaug.-Diss. Göttingen 1855 und Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 97, S. 1.

4) Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. 109, S. 125.

5) On Selenium and some of the Seleniurets, Inaug.-Dissert. Göttingen 1859 und Ann. der Ch. u. Ph. Bd. 112, S. 211.

haltene Selenmetalle; Wohlwill [1]) arbeitete über die selensauren Salze; Espenschied [6]) stellte ein explodirendes Stickstoffselen dar; Hofacker [3]) endlich das dem sogenannten Schlippe'schen Salz entsprechende Natrium-Selenantimoniat $3\,Na\,Se, Sb\,Se^5 + 18\,aq$.

Diese letztere Verbindung war bis jetzt der einzige Repräsentant der den Schwefelsalzen analogen Klasse von Selensalzen. Es schien daher eine lohnende Arbeit zu sein, auch noch andere Verbindungen von Selenbasen mit Seleniden darzustellen und ihre Eigenschaften und Zusammensetzung näher zu studiren. Mit Vergnügen unternahm ich darum auf den Vorschlag meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Wöhler, und unter dessen Leitung diese Arbeit, stiess aber bald wegen der ausserordentlich leichten Veränderlichkeit der löslichen Alkalisalze auf Schwierigkeiten, die nur durch Anwendung noch grösserer Mengen des immer noch kostbaren Materials und mit Aufwand von mehr Zeit, als der Gegenstand werth war, zu überwinden gewesen wären. Ich beschränkte daher meine Arbeit auf das Studium des Verhaltens des Selenwasserstoffgases zu verschiedenen Chloriden und Oxyden und die Analysen der erhaltenen Produkte, und glaube in dem Folgenden die Resultate dieser Arbeit Hoher philosophischer Fakultät als Inaugural-Dissertation vorlegen zu dürfen.

---

1) Ueber isomorphe Mischungen selensaurer Salze, Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

2) Ueber das Stickstoffselen, Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

3) Ein Beitrag zur Lehre vom Isomorphismus; Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

I. Darstellung des Selens.

Das zu meinen Arbeiten dienende Selen bereitete ich aus dem Flugstaube einer Mansfeld'schen Kupferhütte, welcher sich dort in den Schornsteinen absetzt, und von welchem Material Herr Prof. Wöhler mir eine grosse Quantität höchst bereitwillig zur Verfügung stellte. Die Methode, nach welcher ich den Selenstaub, eine schwarze, theils pulvrige, theils bröcklige Masse, auf Selen verarbeitete, und welche anzuführen ich nicht für überflüssig erachte, war folgende:

Der Flugstaub wurde in einem geräumigen Glaskolben mit 3 bis 4 Theilen roher concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure versetzt und erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftraten; sodann setzte ich das Zufügen von Salpetersäure und Kochen so lange fort, bis die letzte Säure keine Reduction mehr erlitt, worauf ich sie durch längeres Kochen mit der überschüssigen Salzsäure zerstörte. Die letzte Operation, das Erhitzen mit Salzsäure, hat auch zugleich den Zweck, etwa gebildete Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren. Beim Erwärmen und Kochen hat man sich hierbei namentlich zu Anfang sehr in Acht zu nehmen, dass die Masse nicht übersteigt; durch häufiges Umschütteln wird diese Unannehmlichkeit jedoch leicht vermieden. Die von ungelöster Kohle, Sand u. s. w. schwarzgraue Flüssigkeit dampfte ich zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure noch etwas ein, verdünnte sie mit Wasser, filtrirte und sättigte das Filtrat vollkommen mit schwefliger

Säure. Das Selen schied sich in dicken rothen Flocken ab, die sich leicht zusammenballten und zu Boden setzten. Nach dem Abfiltriren und Trocknen unterwarf ich, um es vollkommen rein zu haben, das Selen einer Destillation aus einer Porzellanretorte, wobei zu Anfang durch Verbrennen von etwas Selen auf Kosten der in der Retorte befindlichen Luft ein geringer Verlust eintrat. Eine Vorlage legte ich nur zuerst vor, um die selenige Säure zu gewinnen, später liess ich das geschmolzene Selen in eine unter den gleichfalls erhitzten Retortenhals gesetzte Porzellanschale tropfen, worin ich es als einen schwarzen, dichten Kuchen erhielt. Es hatten andere Chemiker vor mir, ehe sie den Selenstaub mit Säuren behandelten, denselben einer Destillation unterworfen, um das im freien Zustande darin befindliche Selen zuerst für sich zu gewinnen. Ich unterliess diese Operation, weil ich den bei jeder Destillation eintretenden unvermeidlichen Verlust vermeiden wollte. Die kohlenhaltigen Rückstände auf dem Filter der selensauren Lösung behandelte ich nochmals mit Säuren u. s. w. und erhielt auch diesmal noch etwas Selen daraus.

Ich hatte 400 Grm. gewaschenen Selenstaub in Arbeit genommen und erhielt daraus im Ganzen 95 Grm. = 23,8 Proc. Selen; es scheint demnach die Selenmenge in den verschiedenen Quantitäten des Rohmaterials sehr zu variiren, da Andere vor mir daraus nur 12 bis 16 Procent erhalten hatten.

II. Selenwasserstoffgas.

Diese zuerst von Berzelius dargestellte, giftige Verbindung wird nach ihm durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Seleneisen erhalten. Bei diesem Verfahren muss man letzteres zuerst durch Zusammen-

schmelzen von Selen mit Eisen darstellen, wobei ein Verlust an Selen schwer zu vermeiden ist, und muss, bei der leichten Zersetzbarkeit des Gases durch Luft, um auch hierdurch kein Selen zu verlieren, jedenfalls den Apparat vorher mit Wasserstoff füllen. Ich habe es vorgezogen, alles Selenwasserstoffgas, welches ich zu meinen Versuchen brauchte, durch Erhitzen von Selen in Wasserstoffgas darzustellen, eine Bildungsweise, die schon längst von Herrn Prof. Wöhler beobachtet und von ihm zur Reinigung des Tellurs vom Selen angewandt worden ist. Ich verfuhr auf folgende Weise:

In ein 4 Decimeter langes, gerades, böhmisches Glasrohr, welches in einen Verbrennungsofen gelegt wurde, brachte ich bei jeder Operation 6—8 Grm. Selen in erbsengrossen Stücken, und zwar dem Ende der Röhre am nächsten, von wo das Wasserstoffgas einströmte, während das andere Ende mit Baumwolle gefüllt wurde. Die Mündungen der Röhre schloss ich mit Körken, durch welche Glasröhren gingen, und leitete nun zunächst einen Strom vollkommen trocknen Wasserstoffgases durch das Rohr und alle Gefässe, welche später das Selenwasserstoffgas noch zu passiren hatte.

Das Wasserstoffgas strömt von der Seite in das Rohr, wo das Selen liegt, und zwar aus dem Grunde, damit das Selen, das sich beim spätern Erhitzen vielleicht unverbunden verflüchtigen sollte, — ein Fall, der bei gehöriger Aufmerksamkeit nicht eintritt, — im kälteren Theil des Rohrs sich condensiren kann, zu welchem Zweck ich auch das andere nicht erwärmte Ende mit Baumwolle füllte.

Wenn ich sicher war, durch den Wasserstoffstrom sämmtliche Luft aus dem Apparat entfernt zu haben, so erhitzte ich unter langsamem, möglichst gleichmässigem Ueberleiten des Wasserstoffgases den das Selen ent-

haltenden Theil des Rohrs durch Holzkohlen, wie bei den organischen Elementaranalysen. Es liegt die Temperatur, bis zu welcher man das Selen erhitzen muss, damit es sich mit dem darüber geleiteten Wasserstoffgas verbinde, anscheinend zwischen ziemlich engen Gränzen, da bei zu niedriger Temperatur sich keine Spur der Verbindung bildet, bei zu hoher das Selen unverbunden sich verflüchtigt. Bei der ersten Darstellung der Verbindung war die Hitze zu schwach, und ich erhielt in Folge dessen bei zweistündigem Ueberleiten des Wasserstoffes nicht die geringste Menge des Gases, so dass ich den Versuch bereits aufgeben wollte, als bei nur geringer Verstärkung der Hitze die Vereinigung vor sich ging und bis zum völligen Verbrauch des Selens fortdauerte. Es muss die Temperatur des Selens etwas über den Verdampfungspunkt desselben gehalten werden, so dass man in dem Rohr an der heissesten Stelle den gelben Selendampf sehen kann. Als äusseres Kennzeichen will ich noch hinzufügen, dass ich bei zerstreutem Tageslicht eben ein anfangendes Rothglühen des Rohres bemerken konnte; bei hellem Glühen verdampft das Selen unverbunden. Ein physikalisches Kennzeichen ist bei der Verbindung des Selens mit Wasserstoff nicht zu bemerken, die Vereinigung geschieht ohne eine wahrnehmbare äussere Erscheinung durchaus ruhig und gleichmässig. Das auf die beschriebene Art erhaltene Gemisch von Selenwasserstoff mit überschüssigem Wasserstoff wurde dann direct in die damit zu behandelnden Lösungen geleitet.

Es ist die leichte und einfache Methode der Bereitung dieser Verbindung nicht nur von praktischem Vortheil gegen die frühere, sondern auch deshalb von wissenschaftlichem Interesse, weil es einer der Fälle ist, wo das Selen eine grössere Affinität zeigt, als der

Schwefel, welcher sich in der Hitze nur sehr langsam und unvollkommen mit Wasserstoff direct verbindet. [1])

Die Eigenschaften des von mir erhaltenen Selenwasserstoffes stimmen mit den von Berzelius bereits angegebenen [2]) völlig überein, und ich kann namentlich seine ungemein heftige Wirkung auf den Organismus aus eigner Erfahrung im vollsten Masse bestätigen.

Ich hatte durch Zufall eine nur ganz geringe Menge des Gases eingeathmet, als sich auch sofort ein heftiger Schmerz in der Nase, den Augen und im Kehlkopf einstellte, verbunden mit heftigem Thränen der Augen und starker Schleimabsonderung der Nasenhöhle. Unter sehr schmerzhaftem stechenden Gefühl an den vom Gas berührten Stellen hatte ich sodann 8 Tage an Husten und Schnupfen zu leiden, und diese Uebel traten mit solcher Heftigkeit auf, dass ich dadurch in den ersten drei Tagen vollkommen arbeitsunfähig war. Nach dem Aufhören des Schnupfens trat noch mehrere Tage lang ohne jede äussere Ursache ein 3—4maliges tägliches Nasenbluten ein, was ich wohl auch der Wirkung des Selenwasserstoffes zuschreiben muss, da ich noch nie an diesem Uebel gelitten hatte.

Es ist daher unumgänglich nöthig, alle Apparate und Verbindungsstellen mit dem reinen Wasserstoff vor dem Erhitzen des Selens auf ihre absolute Dichtigkeit zu prüfen, um ähnlichen Vorkommnissen vorzubeugen, welche leicht bedenkliche Folgen nach sich ziehen könnten.

Da sich wohl annehmen liess, dass diese Verbindung analog dem Schwefelwasserstoff sich durch Kälte würde condensiren lassen, so versuchte ich dies, indem

---

[1]) Scheele, Opuscula chemica et physica Bd. 1, S. 132.

[2]) Schweigger, Journal f. Chemie u. Physik Bd. 23, S. 337.

ich das Gas bei möglichst geringem Ueberschuss an Wasserstoff durch U-förmige, auf —15° abgekühlte Röhren leitete. Es gelang mir indess nicht, bei dieser Temperatur die Condensation zu erzielen; der Versuch, das Gas nach der Faraday'schen Methode durch seinen eigenen Druck in Glasröhren zu condensiren, schien mir bei der Giftigkeit des Gases und der Sommerwärme zu gefährlich, weshalb ich ihn unterliess, so dass die angeregte Frage noch zu entscheiden bleibt.

III. Selennatrium.

Leitet man dampfförmiges Selen über geschmolzenes Natrium, oder erhitzt man beide Elemente zusammen, so tritt unter sehr lebhafter Feuerentwicklung eine heftige Reaction ein, und man erhält als Product eine weisse, amorphe, geschmolzene Masse von Selennatrium. An ganz trockner Luft zersetzt es sich langsam, indem sich Selen an der Oberfläche abscheidet und unter Verbreitung eines geringen Geruchs nach Selenwasserstoff; sobald jedoch die geringste Feuchtigkeit hinzutritt, geht die Umsetzung in Selen und Natronhydrat sehr schnell vor sich.

Ich stellte diese Verbindung auch auf nassem Wege dar, indem ich bei gewöhnlicher Temperatur Selenwasserstoff in concentrirte Natronlauge leitete, welche sich in einer tubulirten Retorte befand. Ich hatte hierbei besonders Gelegenheit, die auffallende Schwerlöslichkeit der Verbindung zu beobachten, indem sich bereits nach wenigen Minuten die Gasleitungsröhre durch das sich abscheidende Salz verstopfte, so dass ich eine Vorrichtung anbringen musste, mittelst welcher die Leitungsröhre, ohne sie aus der Retorte zu nehmen, stets offen erhalten werden konnte. Schon nach kurzer Zeit

hatte sich so viel von dem Selennatrium abgeschieden, dass die Flüssigkeit dick breiartig war, so dass das Selenwasserstoffgas sie kaum noch durchdringen konnte. Ich hörte jetzt mit Einleiten des Gases auf und erhitzte, während ein Strom Wasserstoff darübergeleitet wurde, die Masse zum Sieden. Hierbei löste sich das Salz vollständig zu einer klaren, gelbrothen Flüssigkeit auf, und krystallisirte beim sehr langsamen Erkalten im Wasserstoffstrom in 6—7 Millimeter langen, schmalen, plattenförmigen, völlig durchsichtigen und farblosen Krystallen heraus. Als ich, ohne Luft eintreten zu lassen, zu der Mutterlauge Weingeist setzte, schied sich noch ein Theil des Salzes aus derselben als schwach hellgelbes Krystallpulver ab. Es erweist sich hiernach das Selennatrium als noch schwerer löslich in Weingeist, als in Wasser. Liess ich zu dem Salz oder der Lösung auch nur die geringste Menge Luft treten, so trat augenblicklich eine Abscheidung von Selen ein, die, wenn ich das feste Salz an die Luft brachte, von einer beträchtlichen Temperaturerhöhung desselben begleitet war. Es war mir in Folge dieser leichten Zersetzbarkeit nicht möglich, das Salz zu reinigen und zu analysiren, weshalb ich mich auf die mitgetheilten Beobachtungen über diese Verbindung beschränken muss.

IV. Selenantimon.

Da das Fünffach-Selenantimon bereits von Hofacker [1]) ausführlich untersucht ist, so lag mir vornehmlich daran, die dem Dreifach-Schwefelantimon entsprechende Selenverbindung zu erhalten und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

---

[1]) Dessen Inaugural-Dissert. 1858.

Ich stellte dieselbe in der Weise dar, dass ich eine concentrirte wässrige Lösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoff vollkommen ausfüllte. Es scheidet sich ein schwarzer, aus kleinen glänzenden Blättchen bestehender, schwerer Niederschlag ab, welchen ich abfiltrirte und mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser völlig auswusch. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein sammtschwarzes Pulver, giebt auf unglasirtem Porcellan einen dunkel graubraunen Strich und nimmt beim Reiben ziemlich lebhaften Metallglanz an; beim Erhitzen an der Luft wird das schwarze Pulver bei 146° plötzlich durch seine ganze Masse grau und bröcklich, und schmilzt, ohne Selen zu verlieren, in der Glühhitze zu einer schwarzen Flüssigkeit, welche in der Kälte eine graue, auf der Bruchfläche feinkörnig krystallinische Masse bildet. Das Selenantimon löst sich in kaustischen und Schwefelalkalien mit dunkelgelber bis brauner Farbe auf und die Lösung wird durch Säuren braun bis schwarz gefällt; in Cyankalium löst es sich theilweise, Schwefelsäure fällt aus der Lösung graubraune Flocken. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Selenantimon auch beim Kochen nicht an; Salpetersäure scheidet zuerst rothes Selen ab, das sich beim Kochen löst, während Antimonsäure als weisses Pulver zurückbleibt. Königswasser löst es vollständig.

Die Analyse der Verbindung führte ich in der Weise aus, dass ich die abgewogene Menge derselben mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus 1 Theil Salpeter und 2 Th. wasserfreier Soda in einem Porcellantiegel zusammenrieb, das Gemenge alsdann mit noch 3 Th. der oxydirenden Mischung bedeckte und nun über der Berzeliuslampe zusammenschmolz. Die farblose Schmelze löste ich in stark verdünnter Salzsäure, filtrirte sie vom antimonsauren Natron ab, und fällte aus dem Filtrat

das Selen mit Chlorbarium als selensauren Baryt. Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass das angegebene Verhältniss zwischen Selenantimon, Salpeter und Soda das beste ist, um die Oxydation leicht und ohne Verlust auszuführen, da bei einem grösseren Gehalt an Soda das Schmelzen, was möglichst schnell geschehen muss, um einen sonst eintretenden geringen Verlust an Selen zu vermeiden, zu langsam vor sich geht, und bei Anwendung von mehr Salpeter die Einwirkung leicht zu heftig werden kann.

a) Es gaben 0,275 Grm. Subst. 0,478 Grm. BaO, SeO^3 entsprechend 0,13493 Grm. Selen;

b) 0,360 Grm. Substanz gaben 0,628 Grm. BaO, SeO^3 entsprechend 0,1772 Grm. Selen.

	Berechnet		Gefunden	
			a	b
Sb	120,5	50,42	—	—
Se^3	118,5	49,58	49,06	49,22
$SbSe^3$	= 239,0	100,00		

Der von mir unternommene Versuch, das Selenantimon nach der von Rose [1]) für Schwefelantimon angegebenen Methode, nämlich durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, zu analysiren, führte, unter allen von Rose angegebenen Vorsichtsmassregeln angestellt, zu keinem günstigen Resultat. Es hatten 0,433 Grm. Substanz nach dreistündigem Erhitzen und Verflüchtigen des sublimirten Selens 0,040 Grm. = 9,20 Proc. an Gewicht verloren, und fand ein weiterer Gewichtsverlust nicht statt.

---

[1]) Rose, Lehrbuch der analytischen Chemie, 3. Aufl. Bd. II. pag. 298.

V. Selenzinn.

a. Einfach-Selenzinn. Ich stellte dasselbe zuerst auf nassem Wege in der Weise dar, dass ich eine etwas saure, chloridfreie Lösung von Zinnchlorür mit Selenwasserstoff vollkommen ausfällte. Der entstehende Niederschlag ist im feuchten Zustande von schwarzbrauner Farbe und unlöslich im Ueberschuss der Zinnlösung. Nach dem Trocknen bildet er ein fast schwarzes, zartes Pulver, löst sich in ätzenden und Schwefelalkalien wie auch in Königswasser leicht vollständig auf, und wird durch Salpetersäure unter Abscheidung von Zinnoxyd zersetzt. Beim Erhitzen an der Luft sowohl wie auch im Wasserstoffstrom schmilzt es nicht, sondern bleibt in letzterem Gas unverändert, während sich bei Luftzutritt unter Verflüchtigung des Selens unschmelzbares Zinnoxyd bildet.

In der bereits in der Einleitung erwähnten Arbeit von Little über Selenmetalle giebt derselbe an, durch Zusammenschmelzen von Selen mit Zinn eine Verbindung erhalten zu haben, die er für Zweifach-Selenzinn anspricht. Er beschreibt dieselbe als eine leicht schmelzbare, zinnweisse Masse mit muschligem Bruch, leicht in Blättchen zerspaltbar und seiner Analyse nach 43,71 Proc. Zinn enthaltend, welche Zahl mit der Formel $SnSe^2$ stimmen würde.

Ich habe das Zweifach-Selenzinn, worüber unten das Nähere folgt, durch Fällung dargestellt; und dessen physikalische Eigenschaften, besonders sein Verhalten in der Hitze, so abweichend von Little's Angaben gefunden, dass ich mich entschloss, dessen Versuche zu wiederholen, wobei ich auch wirklich zu einem ganz andern Resultat gelangt bin.

Ich stellte meine Versuche in folgender Weise an: Es wurden 3 Grm. Zinnfolie und 4 Grm. Selen, entsprechend 1 Atom Sn und 2 At. Se, in einer Kugelröhre abgewogen und dieselbe, während Kohlensäure hindurchgeleitet wurde, erhitzt. Die beiden Elemente vereinigten sich unter lebhafter Feuererscheinung, während ein Theil des Selens in den kältern Theil des Rohrs sublimirte. Die erhaltene Verbindung war von glänzender, hellgrauer Farbe, sehr spröde und besass auf dem Bruch ein sehr ausgebildet grossblättrig krystallinisches Gefüge, so dass sich mit dem Messer leicht einzelne Krystallblätter von 4—5^{mm} Länge und 2—3^{mm} Breite abtrennen liessen. Der Strich auf Porcellan ist bleigrau, beim Reiben stark metallisch glänzend. Beim Erhitzen an der Luft laufen die Krystalle, ähnlich wie Stahl beim Anlassen, bunt an und verlieren, ohne jedoch zu schmelzen, das Selen, während Zinnoxyd als graue, bröcklige Masse zurückbleibt. Es gelang mir nicht, in einer Wasserstoffatmosphäre selbst bei heller Rothglühhitze die Verbindung zu schmelzen; das Pulver backte nicht einmal zusammen, sondern färbte sich, ohne dass Selen sich verflüchtigte, nur etwas dunkler grau, so dass diese Beobachtungen bedeutend mit den von Little angegebenen Eigenschaften seiner Verbindung differiren. In Betreff der Zusammensetzung der durch Schmelzen und der durch Fällen des Zinnchlorürs mit Selenwasserstoff von mir erhaltenen Verbindungen will ich vorweg nur angeben, dass beide gleich zusammengesetzt, dass beide Einfach-Selenzinn, Sn Se, sind, so dass die Angaben Little's über die von ihm analysirte Verbindung von Selen mit Zinn auf einem Irrthum beruhen müssen.

Die Ausführung der Analyse dieser Zinnselenide war mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, und ge-

langte ich erst nach mehreren Versuchen zur Auffindung einer Methode, welche mir befriedigende Resultate gab.

Es hat Rose für die Analyse der Schwefelmetalle [1]) angegeben, dass man dieselben gut auf die Art analysiren könne, dass man sie im Wasserstoffstrom erhitzt, jedoch glaubte er, dass diese Methode bei den Zinnsulfiden nicht anwendbar sei. Es stellte darauf Elsner [2]) specielle Versuche über das Verhalten von Zinnsulfuret und Zinnsulfid gegen Wasserstoff in der Hitze an, und fand, dass die Spaltung in Metall und Schwefel, allerdings erst nach längerem Erhitzen, ganz vollständig vor sich gehe, so dass diese Methode recht gut brauchbar sei.

Ich vermuthete nun, dass Selenzinn sich jedenfalls auch auf diese Art würde analysiren lassen, fand mich jedoch getäuscht. Es wurden 0,748 Grm. gefälltes Selenzinn in einer Kugelröhre unter fortdauerndem Ueberleiten von Wasserstoffgas 3 Stunden lang bis zum Rothglühen erhitzt, wobei sich ein geringer Geruch nach Selenwasserstoff verbreitete, während sich ein wenig freies Selen verflüchtigte. Nachdem die Röhre im Wasserstoffstrom erkaltet war, wog ich und fand, dass 0,739 Grm. = 98,80 Proc. zurückgeblieben waren. Dieser geringe Gewichtsverlust von 1,2 Proc. mochte wohl von einer kleinen Menge freien Selens herrühren, das dem Niederschlage vielleicht beigemengt war, oder es war vor dem Erhitzen eine unbedeutende Menge Luft in dem Apparat geblieben, — jedenfalls zeigte der Versuch, dass das Einfach-Selenzinn beim Glühen in Wasserstoffgas sich nicht zersetzt, also nicht auf diese Art analysirt werden kann.

---

[1]) Rose, Lehrbuch der analyt. Chemie Bd. II., und Poggendorff's Annalen Bd. 110, S. 120.

[2]) Erdmann, Journal f. prakt. Chemie Bd. 17, S. 233.

Ich versuchte nun, die Verbindung durch Glühen an der Luft in Zinnoxyd überzuführen, überzeugte mich jedoch, dass befriedigende Resultate auch auf diesem Wege nicht zu erlangen seien, da das Zinnoxyd selbst bei anhaltendem starken Glühen die letzten Antheile Selen hartnäckig zurückhielt, und in Folge dessen auch nicht weiss wurde.

Als einzige Methode, nach welcher sich die Zinnselenide analysiren lassen, kann ich nach meinen Versuchen nur folgende angeben. [1]) Man löst die Verbindung in Königswasser, kocht, um die meiste überschüssige Säure zu entfernen, setzt kohlensaures Natron bis zum geringen Vorwalten und dann einen geringen Ueberschuss an Salpetersäure hinzu, und digerirt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage einige Zeit. Das Zinnoxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und nun dieselbe Behandlung der Lösung noch einmal vorgenommen, worauf man es nach dem vollkommnen Auswaschen trocknet, stark glüht und wägt.

Es ist diese zweifache Fällung des Zinnoxydes durchaus nöthig, da dasselbe bei nur einmaligem Ausfällen stets eine verhältnissmässig grosse Menge Selen mit niederreisst, die durch das Glühen nur zum Theil entfernt werden kann. Ich hatte vor der Anwendung der doppelten Behandlung des Niederschlages mit Säuren einige unten mit aufgeführte Analysen ausgeführt, welche stets einen mehrere Procent zu hohen Gehalt an Zinn ergaben und wobei auch jedesmal nach dem Kochen des Zinnoxydes mit Salzsäure und Uebersättigen der Lösung mit schwefligsaurem Natron ein starker rother Niederschlag von Selen erfolgte. Es ereignete sich sogar, dass selbst das zweimal gefällte

[1]) Vgl. Wöhler, prakt. Uebungen in der chem. Analyse S. 49.

Zinnoxyd noch eine Spur Selen enthielt, so hartnäckig hängt letzteres dem Zinn an!

Durch Fällung erhaltenes Selenzinn gab folgende Zahlen bei doppelter Behandlung des Zinnoxydes mit Säure und kohlensaurem Natron:

I. 0,462 Grm. Substanz lieferten 0,356 Grm. SnO^2, entsprechend 0,2798 Grm. Zinn.

II. 0,394 Grm. Subst. lieferten 0,301 Grm. SnO^2, entsprechend 0,2366 Grm. Zinn.

III. Von der durch directes Zusammenschmelzen erhaltenen Verbindung gaben 0,584 Grm. bei einfacher Fällung des Zinnoxydes 0,476 Grm. SnO^2, entsprechend 0,3741 Grm. Zinn.

IV. 0,581 Grm. derselben Subst. gaben bei doppelter Fällung 0,450 Grm. SnO^2, entspr. 0,35374 Grm. Zinn.

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
Sn	58,8	59,82	60,56	60,05	64,05	60,88
Se	39,5	40,18	—	—	—	—
SnSe =	98,3	100,00				

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, habe ich, trotzdem ich bei der Darstellung und der Analyse der Verbindungen die möglichste Sorgfalt anwandte, doch noch etwas zu viel Zinn gefunden. Doch ist die Uebereinstimmung der gefundenen Mengen mit der berechneten Zahl jedenfalls so gross, dass an der Richtigkeit der Formel SnSe für beide Verbindungen wohl kein Zweifel entstehen kann.

b. Zweifach-Selenzinn. Ich stellte dasselbe in der Weise dar, dass ich in eine klare, wässrige Lösung von Zinnchlorid (Liq. fumans Libavii) Selenwasserstoff bis zur Sättigung einleitete. Der hierdurch entstehende Niederschlag ist dunkel orangefarben und hat in der Flüssigkeit ein glänzend krystallinisches Aussehen; un-

ter dem Mikroskop betrachtet, zeigte es sich jedoch, dass derselbe aus kleinen, zarten, glänzenden Häutchen, nicht aus Krystallen bestand. In wässrigem Zinnchlorid löst sich ein wenig mit hellgelber Farbe auf, und zwar anscheinend in der Hitze eben so viel als bei gewöhnlicher Temperatur, da aus der kochend gesättigten Lösung beim Erkalten sich nichts abschied. In reinem Wasser ist die Verbindung nicht löslich. Nach dem Trocknen bildet dieselbe ein hell rothbraunes Pulver, und verliert, an der Luft erhitzt, ohne zu schmelzen, das Selen, während Zinnoxyd zurückbleibt. Nimmt man das Glühen jedoch in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre vor, so geht nur 1 Atom Selen fort, und Einfach-Selenzinn bleibt als graues, unschmelzbares Pulver zurück. Diesen letzteren Versuch führte ich mit einer abgewogenen Menge aus, indem ich dieselbe in einer Kugelröhre drei Stunden lang unter beständigem Ueberleiten von getrocknetem Wasserstoff bis zum Rothglühen erhitzte.

0,580 Grm. Subst. hinterliessen 0,402 Grm. = 70,0 Proc. Rückstand. Der Theorie nach soll das zurückbleibende Einfach-Selenzinn 71,33 Proc. vom Gewicht des Zweifach-Selenzinns betragen.

In ätzenden und Schwefelalkalien löst die Verbindung sich leicht mit dunkelrother Farbe auf. Die Lösungen scheiden an der Luft sehr bald Selen ab, während beim Uebersättigen derselben mit Säure die ursprüngliche Verbindung wieder gefällt wird. In heissem Königswasser ist es leicht löslich, Salpetersäure löst nur das Selen, während sich Zinnoxyd abscheidet; Salzsäure wie auch Vitriolöl sind in der Hitze und Kälte ohne Wirkung.

Die Analyse des Zinnselenids führte ich nach derselben Methode aus, wie die des Einfach-Selenzinns, da

auch hier bei einmaliger Fällung des Zinnoxydes stets Selen mit in dasselbe überging. Da die Art der Ausführung bereits oben pag. 17 ausführlich beschrieben ist, so beschränke ich mich hier auf die Angabe der erhaltenen Resultate:

I. 0,416 Grm. Substanz gaben bei doppelter Fällung 0,228 Grm. SnO^2, entsprechend 0,1792 Grm. Zinn.

II. 0,429 Grm. Substanz gaben bei einmaliger Fällung 0,254 Grm. SnO^2, entsprechend 0,1996 Grm. Zinn.

III. 0,596 Grm. Substanz gaben bei einmaliger Fällung 0,340 Grm. SnO^2, entsprechend 0,2672 Grm. Zinn.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
Sn	58,8	42,67	43,07	46,52	44,83
2Se	79.	57,33	—	—	—
$SnSe^2$ =	137,8	100,00			

VI. Selenarsen.

a. Dreifach-Selenarsen. Sowohl Berzelius als auch Little haben diese Verbindung durch directes Zusammenschmelzen beider Elemente dargestellt, und eine fast schwarze, in Salpetersäure schwer lösliche, in der Weissglühhitze unzersetzt destillirende Masse von muschligem Bruch erhalten, welche zufolge der Analyse von Little die Zusammensetzung $AsSe^3$ besitzt.

Ich stellte dieselbe Verbindung auf nassem Wege dar, indem ich durch eine schwach salzsaure Lösung von arseniger Säure Selenwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur hindurchleitete. Es entstand ein chokoladenfarbiger, krystallinisch glänzender, schwerer Niederschlag, welcher abfiltrirt, völlig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, ergab sich, dass der Niederschlag nicht, wie

sich dem Aussehen nach vermuthen liess, aus kleinen Krystallen, sondern dass er aus glänzenden kleinen Blättchen, ähnlich wie das Zweifach-Selenzinn, bestand. Nach dem Trocknen bildete er ein Pulver von matt rothbrauner Farbe, welche beim Erhitzen dunkler, beim Erkalten wieder hell wurde; erhitzt man stärker, so schmilzt er bei 260° C., ohne sich zu zersetzen, zu einer schwarzen Flüssigkeit, die beim Erkalten eine amorphe, glänzende Masse von muschligem Bruch bildet.

In etwas verdünnter Salpetersäure löst sich der Niederschlag beim Erwärmen, in concentrirter schon in der Kälte leicht auf; es wird zuerst rothes Selen, ähnlich wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelmetalle der Schwefel, abgeschieden, welches sich dann bald löst. Königswasser, oder Salzsäure und chlorsaures Kali bewirken ebenfalls eine vollständige Auflösung. Aetzkali, Ammoniak, Schwefelammonium, Selenammonium und Selennatrium lösen das Selenarsen leicht und vollständig zu dunkelrothbraunen Flüssigkeiten auf. Meine Absicht, krystallisirte Doppelverbindungen von Selenarsen mit Selenalkalien darzustellen, scheiterte jedoch an der ungemein leichten Zersetzbarkeit derselben, da sich beim geringsten Luftzutritt Selen aus den Lösungen abschied.

Die Analyse des Selenarsens wurde nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, die mir beide befriedigende Resultate lieferten.

Zuerst versuchte ich, durch Schmelzen mit der bereits beim Selenantimon angegebenen Mischung von Salpeter und Soda die Verbindung zu Selensäure und Arsensäure zu oxydiren, welche sich dann leicht nebeneinander bestimmen liessen. Ich musste jedoch hiervon Abstand nehmen, da beim Schmelzen sich stets eine beträchtliche Menge Selen in rothen Dämpfen verflüch-

tigte. Es gelang jedoch die Oxydation der Verbindung zu Selensäure und Arsensäure in folgender Weise: Es wurde eine abgewogene Menge in Salpetersäure gelöst, die meiste überschüssige Säure durch Kochen verjagt und kohlensaures Natron im Ueberschuss zugefügt. Die Lösung wurde zur Trockniss verdampft, im Porcellantiegel geschmolzen und die geschmolzene Masse in verdünnter Salzsäure gelöst. Das Selen bestimmte ich in dieser Lösung mit Chlorbarium als selensauren Baryt, und fällte aus dem Filtrat nach der Entfernung des überschüssigen Barytsalzes die Arsensäure mit Magnesiamixtur als arsensaure Ammoniak-Magnesia.

I. 0,440 Grm. Substanz gaben 0,942 $BaOSeO^3$, entsprechend 0,2658 Grm. Selen, und 0,430 Grm. $2(MgO)\overline{N}H^4O, AsO^5HO$, entspr. 0,1697 Grm. Arsen.

Ausserdem bestimmte ich den Gehalt an Selen in der Verbindung auf die Art, dass ich dieselbe in Königswasser löste, mit überschüssiger Salzsäure kochte und in die Lösung gasförmige, schweflige Säure bis zur Sättigung leitete.

II. 0,326 Grm. Substanz gaben 0,1985 Grm. Selen.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
As	75	38,76	38,57	—
3 Se	118,5	61,24	60,41	60,89
$AsSe^3$	193,5	100,00	98,98	

Es lag sehr nahe, anstatt des umständlichen Einleitens der schwefligen Säure in die Lösung, das Selen durch Zusetzen eines schwefligsauren Alkalis aus derselben zu fällen. Bei den ersten Analysen that ich dies auch, und zwar bediente ich mich einer wässrigen Lösung von neutralem, schwefligsauren Ammoniak, erhielt jedoch stets bedeutend zu wenig Selen.

0,38 Grm. Subst. gaben 0,129 Grm. Selen = 34,00 Proc.
0,286 Grm. Subst. gaben 0,078 Grm. Selen = 27,23 Proc.

War diese Erscheinung schon auffallend, so wurde mein Erstaunen gesteigert, als ich zur Oxydation der arsenigen Säure in die Filtrate Chlorgas einleitete, um das Arsen mit Magnesia ausfüllen zu können. Es entstand nämlich, als ich in die klaren, farblosen Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgas einleitete, nach kurzer Zeit ein verhältnissmässig starker rother Niederschlag von Selen! Da diese Erscheinung zu auffallend war, um durch diesen einzelnen Versuch als constatirt angesehen werden zu können, so stellte ich zur Bestätigung folgenden Versuch an:

Es wurden 0,356 Grm. reine arsenige Säure und 0,422 Grm. Selen, entsprechend einem Atom Arsen und drei Atomen Selen, zusammen in Königswasser gelöst, zur Entfernung der Salpetersäure mit Salzsäure gekocht und hierauf schwefligsaures Ammoniak zugefügt. Die Menge des niedergefallenen Selens betrug 0,248 Grm., also 58,77 Procent der vorhandenen Menge. In das Filtrat wurde gewaschenes Chlorgas geleitet, und auch diesmal entstand ein rother Niederschlag von Selen. Als ich keine Vermehrung des Selens mehr wahrnahm, hörte ich mit dem Einleiten des Chlorgases auf, filtrirte das Selen ab und wog es; es waren 0,156 Grm., also 37 Procent. Es hat natürlich die quantitative Bestimmung des durch Chlor gefällten Selens weiter keine analytische Bedeutung; ich wog es bei diesem Versuche, wobei mir noch jede Erklärung zu der Erscheinung fehlte, nur, um doch eine Zahlenangabe über die erhaltene Menge machen zu können. Wie meine späteren Versuche zeigten, wird durch oxydirende Mittel aus dieser Lösung alles Selen gefällt.

Die Thatsache, welche ich bei dem ersten Versuch

noch bezweifeln durfte, war durch diese Wiederholung vollkommen bestätigt, und ich bemühte mich nun, für diese so abnorme Erscheinung eine Erklärung zu finden.

Ich suchte mir von allen nur einigermassen denkbaren Wirkungsweisen der vorhandenen Verbindungen auf einander Rechenschaft zu geben, ich stellte noch mehrere Versuche in der einen oder andern Richtung an, — die Versuche blieben resultatlos, und die theoretischen Erklärungen liessen sich mit den bekannten Eigenschaften der in Rede stehenden Verbindungen in Einklang bringen.

Bereits wollte ich von einer Erklärung der angeführten Erscheinungen für jetzt absehen, als ich durch Beachtung eines von mir bis dahin übersehenen Umstandes die vollständige Erklärung fand. Ich hatte den Versuch noch einmal wiederholt, hatte durch schwefligsaures Ammoniak wiederum zu wenig Selen und im Filtrat durch Chlor eine Fällung von Selen erhalten, als ich bemerkte, dass letztere Flüssigkeit, in welche ich nur bis zum Entstehen des Niederschlages Chlor geleitet hatte, noch ziemlich stark nach schwefliger Säure roch. Ausserdem fand ich zu gleicher Zeit, dass dieselbe Lösung, aus welcher Chlor Selen abschied, auch durch vorsichtiges Eintröpfeln von Salpetersäure und von Salzsäure gefällt wird. Diese Erscheinungen brachten mich auf die Idee, dass das Selen in schwefligsaurem Ammoniak löslich sei, aus welcher Lösung es dann natürlich durch die genannten Reagentien gefällt werden musste, da dieselben das Lösungsmittel ja zerstören. Ich stellte deshalb die folgenden Versuche an, welche die von mir gefasste Vermuthung auch vollkommen bestätigten.

Es wurden 0,244 Grm. Selen in Salpetersäure gelöst, mit überschüssiger Salzsäure längere Zeit gekocht und

dann neutrales schwefligsaures Ammoniak im Ueberschuss zugefügt. Das gefällte Selen wog 0,201 Gr. = 82,37 Procent der vorhandenen Menge. Um das Lösungsverhältniss auch quantitativ zu ermitteln, verfuhr ich folgendermassen:

Es wurde aus reiner selenigen Säure mittelst schwefliger Säure in der Kälte rothes Selen gefällt und dieses auf einem Filter mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Sodann liess ich 20 C.C. einer wässrigen Lösung von neutralem schwefligsauren Ammoniak langsam auf das Selen tropfen, und wiederholte mit dem durchgelaufenen Filtrat dieselbe Operation noch 7 Mal, so dass ich wohl glaubte, annehmen zu dürfen, eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung erhalten zu haben. Dieselbe war ganz schwach gelb gefärbt, vollkommen klar und blieb beim Kochen unverändert. Auf Lackmus reagirte sie schwach sauer. Erst als sie im Wasserbade auf ungefähr $^1/_3$ des ursprünglichen Volums eingedampft war, fielen einige schwarze Flocken von Selen nieder, wahrscheinlich in Folge der Oxydation einer geringen Menge des schwefligsauren Salzes. Ich fällte das Selen mit Salzsäure aus und erhielt 0,684 Gr. Die Lösung des schwefligsauren Ammoniaks enthielt im C.C. 0,0857 Gr. Salz (10 C.C. gaben 1,705 Gr. BaO SO_3 = 0,591 Gr. SO_3 = 0,4728 Gr. SO_2 = 0,857 Gr. NH_4O, SO_2), also in 20 C.C. 1,714 Gr. In dieser Menge waren 0,684 Gr. Selen gelöst, also erfordert 1 Gr. Selen 2,51 Gr. des Salzes zur Lösung. In der Siedhitze ist dieses Verhältniss dasselbe, denn ich erhielt, als ich 10 C.C. derselben Salzlösung mit gefälltem Selen $^1/_4$ Stunde heftig kochte und vom Ungelösten abfiltrirte, aus dem Filtrat durch Versetzen mit Salzsäure 0,329 Gr. Selen, welche Zahl einer Löslichkeit von 1 Th. Selen in 2,53 Th. des Salzes entspricht.

Verdampft man die Lösung bei Luftabschluss, so krystallisiren beim Erkalten kleine zusammengehäufte Nadeln heraus, welche sehr hygroskopisch sind und beim Erhitzen Selen abscheiden. Eine genaue Untersuchung derselben vorzunehmen, war mir wegen der geringen Menge nicht möglich, jedoch werde ich dieselbe in nächster Zeit mit grösseren Quantitäten ausführen. Es könnte das Salz möglicher Weise die Formel $\overline{N}H_4O$, $SSeO_2$ haben, also unterschwefligsaures Ammoniak sein, worin 1 Atom Schwefel durch Selen vertreten ist. Bestätigt sich dies, so würde damit auch die Existenz von Selenverbindungen sehr wahrscheinlich gemacht, welche den Polythionsäuren analog sind, und worüber ich auch demnächst noch Versuche anzustellen gedenke.

In seiner grossen Arbeit über das Selen giebt Berzelius an, dass schwefligsaures Ammoniak nur beim Kochen das Selen vollständig aus den Lösungen ausfällt. Es ist nicht zu ersehen, ob hiermit das neutrale oder das saure Salz gemeint ist, doch wird er jedenfalls das letztere Salz angewandt haben, da eine so bedeutende Löslichkeit in dem neutralen Salz dem Blicke eines Berzelius wohl schwerlich entgangen sein würde.

Versuche, die ich mit Lösungen von unterschwefligsaurem Ammoniak, schwefelsaurem Natron und saurem schwefligsauren Ammoniak anstellte, ergaben, dass in diesen Salzen das Selen völlig unlöslich ist.

Schmilzt man 1 Atom metallisches Arsen mit 2 Atomen Selen in einer Glasröhre zusammen, so erhält man bei schneller wie bei langsamer Abkühlung eine amorphe, schwarze, stark glänzende Masse mit muschligem Bruch und von ungemeiner Sprödigkeit, so dass der Zweck, zu welchem ich den Versuch unternahm,

eine dem Realgar entsprechende krystallisirte Selenverbindung darzustellen, nicht erreicht wurde.

Das Verhalten der Verbindung gegen Säuren ist dasselbe, wie das dreifach Selenarsen zeigt, gegen Alkalien verhält sie sich jedoch anders: Kocht man die Masse im feingepulverten Zustande mit kaustischen Alkalien, so bildet sich eine tief rothbraune Lösung, während sich zugleich kleine, fast schwarze, unter der Flüssigkeit bronzefarben glänzende Blättchen abscheiden. Die Lösung wurde abgegossen und der Niederschlag so lange mit stets erneuten Mengen Kalilauge gekocht, bis letztere vollkommen farblos blieb. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet derselbe ein dunkelgraues, in Salpetersäure und Königswasser lösliches Pulver. Ich analysirte die Verbindung wie das dreifach Selenarsen, indem ich die salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Natron übersättigte, abdampfte, den Rückstand schmolz und mit Chlorbarium aus der salzsauren Lösung das Selen als selensauren Baryt fällte, während im Filtrat nach Entfernung des Chlorbariums das Arsen mit Magnesialösung bestimmt wurde. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $AsSe^6$ ziemlich überein, so dass auch diese Verbindung als Analogon zu dem von Berzelius durch Kochen von Schwefelarsen mit Kali erhaltenen Sechstel Schwefelarsen, existirend angenommen werden muss.

0,442 Grm. Substanz gaben 0,148 Grm. $BaOSeO^3$, entsprechend 0,04176 Grm. Selen, und 1,0170 Grm. $2(MgO)NH^4O, PO^5HO$, entsprechend 0,4014 Grm. Arsen.

		Berechnet	Gefunden
6 As	450,0	91,93	90,81
Se	39,5	8,07	9,44
$SeAs^6$ =	489,5	100,00	100,25

VII. Selengold.

Die von Berzelius ausgesprochene Vermuthung, dass man das, durch directe Vereinigung der Bestandtheile nicht zu erhaltende Selengold auf nassem Wege würde darstellen können, hat sich bei den von mir darüber angestellten Versuchen als vollkommen richtig erwiesen.

Leitet man bei vollkommenem Lichtabschluss Selenwasserstoff in eine wässrige Lösung von Goldchlorid, so fällt Selengold als schwarzes, amorphes Pulver nieder. Nimmt man die Operation am Tageslicht vor, so mischt sich dem Niederschlage stets mehr oder weniger metallisches Gold bei. In Königswasser wie auch in Schwefelalkalien löst das Selengold sich leicht auf; kocht man es mit Salpetersäure, so geht nur das Selen in Lösung, während metallisches Gold zurückbleibt. Setzt man zu der Auflösung in Königswasser nach dem Zerstören der überschüssigen Salpetersäure schweflige Säure, so fallen Gold und Selen getrennt nieder. Wird die Verbindung an der Luft erhitzt, so geht die sammtschwarze Farbe in eine matte, dunkelgraue über und es verflüchtigt sich alles Selen, während reines Gold zurückbleibt. Mit metallischem Quecksilber in einer Röhre erhitzt, bildet es Selenquecksilber, das sich neben überschüssigem Quecksilber in Krystallen sublimirt, während reines Gold zurückbleibt.

Die Analyse der Verbindung geschah durch Glühen an der Luft.

I. 0,126 Grm. Substanz hinterliessen 0,079 Grm. Gold.
II. 0,3525 » » » 0,2215 » »

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
Au	196,5	62,38	62,70	62,83
3 Se	118,5	37,62		
$AuSe^3$	= 315,0	100,00		

Das specif. Gewicht des Selengoldes ist bei + 22° C. 4,65.

VIII. Selenquecksilber.

a. Einfach-Selenquecksilber. Bei Wiederholung der von Berzelius über die Verbindungen des Selens mit dem Quecksilber angestellten Versuche hatte Little das erhaltene Product analysirt und demselben die Formel Hg^2Se gegeben, womit allerdings die von ihm angeführte Zahl übereinstimmt. Da jedoch diese Zusammensetzung der Verbindung durchaus nicht wahrscheinlich erschien, so stellte ich dieselbe nochmals nach der von Little befolgten Methode dar und analysirte sie, wobei ich zu dem Resultat kam, dass es nicht Halb-, sondern Einfach-Selenquecksilber, HgSe, sei. Es wurden 1 Atom gepulvertes Selen mit 2 Atomen Quecksilber in einer Glasröhre erhitzt, wobei die Vereinigung unter prasselndem Geräusch (wohl vom Kochen des Quecksilbers herrührend) ohne Lichtentwicklung vor sich ging, während sich zugleich eine ziemlich bedeutende Menge Quecksilber verflüchtigte. Das erhaltene Product bildete rundliche, graue Massen, die an der Oberfläche mit kleinen, glänzenden Krystallen bedeckt waren. Um die Verbindung frei von etwa noch unverbundenem Selen oder Quecksilber zu erhalten, erhitzte ich dieselbe in einem böhmischen Rohr, wobei noch etwas Quecksilber abdestillirte, während die Verbindung als ein braunes Gas sich verflüchtigte und an kälteren Stellen sich in Form von kleinen hellgrauen, stark glänzenden,

octaëdrischen Krystallen condensirte. Ich wandte diese Krystalle zur Analyse an, welche ich zuerst nach der von Rose (s. dessen Lehrbuch der analyt. Ch.) angegebenen und auch von Little angewandten Methode auszuführen versuchte. Man soll darnach das Selenquecksilber in Königswasser lösen, die überschüssige Säure verdampfen, dann Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuss zusetzen und damit einige Zeit digeriren. Es müsste sich hierbei Schwefelselen lösen, während Schwefelquecksilber zurückbleibt. Ich schlug genau diesen Weg ein, jedoch gelang es mir bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln nie, auch nur annähernd das Schwefelselen selbst durch längeres Auswaschen mit Schwefelammonium vom Schwefelquecksilber zu trennen. Das letztere enthielt stets bedeutende Mengen, — ich fand bis zu 9 Procent, — Selen!

Es mag dies wohl der Grund sein, dass Little zu dem oben erwähnten falschen Resultat gelangte, da er seiner Angabe nach den Niederschlag, ohne ihn weiter zu untersuchen, für Schwefelquecksilber genommen und als solches in Rechnung gebracht hat.

Da auf diesem Wege eine Trennung der beiden Elemente nicht zu erzielen war, so schlug ich nachstehende Methode ein, bei deren Befolgung ich auch ganz befriedigende Resultate erzielte:

Die Verbindung wurde in Königswasser gelöst, mit Salzsäure gekocht und eingedampft, etwas verdünnt und dann gasförmige schweflige Säure eingeleitet, worauf das gefällte Selen abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen wurde. Das Filtrat kochte ich zur Verjagung der schwefligen Säure längere Zeit, setzte Ammoniak und Schwefelammonium zu und bestimmte das abgeschiedene Schwefelquecksilber nach den bekannten Regeln als solches.

I. 0,363 Grm. Substanz gaben 0,102 Grm. Selen und 0,303 Grm. HgS, entsprechend 0,2612 Grm. Quecksilber.

II. 0,540 Grm. Substanz gaben 0,1525 Grm. Selen und 0,452 Grm. HgS, entsprechend 0,3896 Grm. Quecksilber.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
Hg	100	71,68	71,96	72,15
Se	39,5	28,32	28,10	28,24
HgSe =	139,5	100,00	100,06	100,39

b. Selenquecksilber-Chlorquecksilber. Es ist eine bekannte Thatsache, dass aus Sublimatlösung durch eine geringe Menge Schwefelwasserstoff ein weisser Niederschlag gefällt wird, welcher von Rose [1]) ausführlich untersucht und von ihm für eine Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid von der Formel $2(HgS,)HgCl$ erkannt worden ist.

Eine dieser ganz analog zusammengesetzte Selenverbindung erhält man, wenn man so lange Selenwasserstoff in eine Sublimatlösung leitet, bis der Niederschlag eben anfängt, eine bräunliche Farbe anzunehmen. Um ihn gut abfiltriren zu können, muss man ihn mit der Flüssigkeit erhitzen, wobei er sich zu dichten, vollkommen weissen Flocken zusammenballt und gut absetzt.

Man kann dieselbe Verbindung auch auf die Art darstellen, dass man Sublimatlösung mit Selenkalium oder mit der Lösung von Selen in schwefligsaurem Ammoniak fällt.

Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein weisses, zartes Pulver und verflüchtigt sich beim Er-

[1]) Poggendorff's Annalen Bd. 13. S. 59.

hitzen, indem er sich in Selenquecksilber und Chlorquecksilber zerlegt. Nimmt man das Glühen in einem Glasrohr vor, so sublimirt unten das Selenquecksilber in kleinen, schön glänzenden Krystallen, während oben in dem kälteren Theil des Rohres Chlorquecksilber sich als weisser Beschlag anlegt. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist die Verbindung selbst beim Kochen unlöslich; leicht löst sie sich in Königswasser und eigenthümlicher Weise in einer Mischung von Vitriolöl und concentrirter Salpetersäure. Um die Lösung auf die letztere Art zu bewerkstelligen, erhitzt man am besten die Verbindung mit Vitriolöl bis nahe zum Siedepunkt desselben und fügt dann etwas Salpetersäure hinzu. Es entwickeln sich sogleich rothe Dämpfe und die Lösung erfolgt beim gelinden Kochen leicht. Das Verhalten des Niederschlages gegen Alkalien ist dasselbe wie bei der Schwefelverbindung, indem beim Kochen mit Aetznatron die Verbindung sich schwarz färbt und unter Austritt von Chlor eine Doppelverbindung von Quecksilberoxyd mit Selenquecksilber $2(HgSe)HgO$, zurückbleibt. Es scheint diese Umsetzung bei längerm Kochen vollständig vor sich zu gehen, ich erhielt wenigstens nach halbstündigem Kochen von 0,172 Grm. Substanz mit Aetznatron, Verdünnen, Abfiltriren auf ein gewogenes Filter und Trocknen bei 110° C. 0,1585 Grm. = 92,15 Proc. der schwarzen Verbindung. Nach der Gleichung

$$2(HgSe)HgCl + NaO = 2(HgSe)HgO + NaCl$$

erfordert die Rechnung 93,36 Procent derselben. Dieselbe löst sich ebenfalls in Königswasser und giebt beim Erhitzen ein Sublimat von krystallisirtem Selenquecksilber und metallischem Quecksilber.

Die Analyse der weissen Verbindung führte ich das eine Mal nach der beim Selenquecksilber bereits be-

schriebenen Methode, das andere Mal auf die Art aus, dass ich die Lösung in Königswasser mit kohlensaurem Natron übersättigte, das niedergefallene basische Chlorquecksilber abfiltrirte, das Filtrat abdampfte, schmolz und aus der schwach salzsauren Lösung die Selensäure mit Chlorbarium ausfällte.

I. 0,426 Grm. Subst. gaben 0,0871 Grm. Selen und 0,368 Grm. HgS, entsprechend 0,3328 Grm. Quecksilber.

II. 0,592 Grm. Subst. gaben 0,388 Grm. BaO, SeO^3, entsprechend 0,1095 Grm. Selen.

		Berechnet	Gefunden	
			I	II
3Hg	300	72,37	72,03	—
2Se	79	19,06	18,85	18,50
Cl	35,5	8,57	—	—
2(HgSe)HgCl =	414,5	100,00		

IX. Selenwismuth.

Leitet man in eine klare, möglichst wenig freie Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd Selenwasserstoffgas, so fällt Dreifach-Selenwismuth als schwarzes, amorphes Pulver nieder. Dasselbe löst sich schon in der Kälte leicht in Salpetersäure, und ist wie das Schwefelwismuth unlöslich in ätzenden und Schwefelalkalien. Erhitzt man es an freier Luft, so geht das Selen fort, während weisses Wismuthoxyd zurückbleibt. Nimmt man das Erhitzen bei Luftabschluss oder in einer anderen indifferenten Atmosphäre vor, so schmilzt es zu einem zinnweissen Regulus zusammen.

Die Analyse führte ich in der Weise aus, dass ich die Verbindung in Salpetersäure löste, mit Salzsäure

fast zur Trockniss verdampfte, etwas Wasser zufügte und schweflige Säure einleitete. Im Filtrat wurde dann, nachdem es einige Zeit gekocht war, das Wismuth mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, zum Sieden erhitzt, und schliesslich als Wismuthoxyd gewogen. Es muss die Wismuthlösung frei von Selen sein, weil andernfalls das kohlensaure Salz beträchtliche durch Auswaschen nicht zu entfernende Mengen Selen mit niederreisst.

I. 0,381 Grm. Substz. gaben 0,1375 Grm. Selen und 0,272 Grm. BiO^3, entsprechend 0,2438 Grm. Wismuth.

II. 0,254 Grm. Substanz gaben 0,0915 Grm. Selen.

		Berechnet		Gefunden	
				I	II
Bi	208	63,71		64,00	—
3 Se	118,5	36,29		36,09	36,02
$BiSe^3$ =	326,5	100,00		100,09	

X. Selencadmium.

Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Chlorcadmiumlösung entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag von Einfach-Selencadmium. Erhitzt man dasselbe in einer Röhre bei Luftzutritt, so schmilzt es, ohne jedoch sich zu verflüchtigen und bildet eine graue, feinkrystallinische Masse. In Salpetersäure löst es sich leicht, ebenso in heisser Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff; Alkalien lassen es unverändert.

Die Analyse des Selencadmiums lässt sich nicht nach der gewöhnlichen Methode ausführen, dass man die salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Es wird dadurch nicht kohlensaures Cadmiumoxyd, sondern basisch selenigsaures Cadmiumoxyd als weisses, in Ammoniak lösliches, beim Erhitzen braun

werdendes und leicht schmelzbares Pulver gefällt. Versucht man, in der ammoniakalischen Lösung die Trennung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auszuführen, so zeigt sich auch hier wieder die Tendenz des Cadmiums, Doppelverbindungen zu bilden, indem kein Schwefelcadmium, sondern eine hellbraune, durch Schwefelammonium nicht zersetzbare Doppelverbindung von Schwefelselen mit Schwefelcadmium niederfällt. Das Filtrat enthielt kaum eine Spur Selen.

Ich führte aus diesen Gründen die Analyse ganz in derselben Weise aus, wie die des Selenwismuths, indem ich erst mit schwefliger Säure das Selen und im Filtrat dann mit kohlensaurem Ammoniak das Cadmium ausfällte, welche Methode mir auch hier befriedigende Resultate gab.

I. 0,256 Grm. Subst. gaben 0,1065 Grm. Selen und 0,1705 Grm. CdO, entsprechend 0,1492 Grm. Cadmium.

II. 0,183 Grm. Substanz gaben 0,076 Grm. Selen.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
Cd	56	58,64	58,28	—
Se	39,5	41,36	41,60	41,53
CdSe	= 95,5	100,00	99,88	

XI. Selenwolfram.

Leitet man in eine neutrale wässrige Lösung von zweifach-wolframsaurem Natron Selenwasserstoff, so färbt die Flüssigkeit sich stark braunroth, ohne dass sich jedoch ein Niederschlag bildet. Setzt man zu dieser Lösung von Wolframselennatrium verdünnte Schwefelsäure, so fällt unter Entwicklung von Selenwasserstoff schwarzes Selenwolfram nieder, während die Flüssigkeit sich

sehr schön blau färbt. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages und Stehen an der Luft verschwand jedoch diese Farbe, und es schieden sich einige gelbgraue Flocken aus. Beim Zusatz von Alkalien geht die blaue Farbe sogleich in eine gelbliche über. Das Selenwolfram bildete, auf dem Filter bei 100° getrocknet, einzelne kleine, schwarze Stücke mit glänzender, muschliger Bruchfläche und schwarzem Strich, welche ein lockres, schwarzes Pulver gaben. Salpetersäure löst es auf, beim Abdampfen und Behandeln mit Wasser bleibt gelbe Wolframsäure zurück. In Kalilauge löst es sich, sowie auch in Schwefel- und Selenalkalien mit brauner Farbe auf, und wird durch Säure als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag wieder unverändert gefällt. Erhitzt man die Verbindung in einer Röhre, so geht ein Drittel des Selens fort und Zweifach-Selenwolfram bleibt als dunkles, etwas grünlich gefärbtes Pulver zurück. Ich führte diesen Versuch in einer mit Kohlensäure gefüllten Kugelröhre aus, und erhielt dabei von 0,627 Grm. Substanz 0,513 Grm. = 81,82 Procent Rückstand. Die berechnete Menge beträgt für einen Verlust von 1 Atom Selen 81,23 Procent.

Ausserdem führte eine Bestimmung des Wolframs in der Weise aus, dass ich die Verbindung in Salpetersäure löste, zur Trockniss verdampfte, etwas Wasser zufügte und damit nochmals abdampfte, um alle freie Säure zu entfernen, und dann den Rückstand mit Wasser erwärmte. Die gelbe Wolframsäure filtrirte ich dann ab und bestimmte sie als solche.

0,895 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. WoO^3.

		Berechnet	Gefunden
Wo	92	43,70	43,15
3 Se	118,5	56,30	
$WoSe^3$	= 210,5	100,00	

XII. Selenmolybdän.

Ich versuchte, dasselbe auf ähnliche Weise wie die vorige Verbindung darzustellen, indem ich Selenwasserstoff in eine Lösung von zweifach-molybdänsaurem Ammoniak leitete und die ebenfalls dunkelbraune Flüssigkeit mit einer Säure fällte. Es schied sich jedoch stets neben dem niederfallenden braunen Selenmolybdän ein schmutzig blaugraues Pulver ab, welches mich verhinderte, die Eigenschaften des reinen Selenmolybdäns zu untersuchen und dessen Beimischung zu vermeiden mir nicht gelang. Ich sah mich deshalb genöthigt, diese Versuche aufzugeben, um nicht die theuren Materialien unnütz zu verbrauchen.

XIII. Selenchlorsilicium.

Wenn es mir auch nicht möglich ist, über die Verbindungen von Selen mit Silicium positive Resultate anzuführen, so nehme ich trotzdem keinen Anstand, die darüber angestellten Versuche zu veröffentlichen, um wenigstens Andern die Wiederholung der umständlichen Arbeiten zu ersparen. — Isidor Pierre [1]) erhielt, als er den Dampf von Chlorsilicium gemischt mit Schwefelwasserstoff, erst durch ein glühendes Porcellanrohr, dann durch kalt gehaltene U-förmige Röhren leitete, eine heftig riechende, stark rauchende Flüssigkeit von 1,45 spec. Gew., die bei 100° überdestillirte und seinen Analysen zufolge die Zusammensetzung $SiCl^2S$ hat.

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharmacie Bd. 69. S. 73.

Ich stellte denselben Versuch mit Selenwasserstoff und zwar in folgender Weise an:

Ich leitete Selenwasserstoff, welcher auf die zu Anfang dieser Arbeit angegebene Weise bereitet war, nachdem es durch Passiren einer mit Baumwolle gefüllten Flasche von etwa mit übergerissenem Selendampf befreit war, in eine tubulirte Retorte, welche zur Hälfte mit reinem Chlorsilicium gefüllt war. Der Hals der Retorte war mit einem, in einem Verbrennungsofen liegenden böhmischen Rohr verbunden, an dessen anderem Ende zwei U-förmige, in einer Kältemischung stehende Röhren befestigt waren. Zur Absorption der etwa sich bildenden Salzsäure und des überschüssigen Selenwasserstoffes waren mit der letzten Röhre eine Flasche mit Wasser und ein mit Kalilauge gefüllter Liebig'scher Kaliapparat verbunden.

Ich liess zuerst längere Zeit einen Strom Wasserstoff durch den ganzen Apparat streichen und begann dann mit dem Erhitzen des Selens und des an der Retorte befestigten böhmischen Rohres, welches in heller Rothglühhitze erhalten wurde.

Der in das Chlorsilicium eintretende Selenwasserstoff schied sowohl in der Retorte als auch in allen anderen Röhren einen starken rothen Ueberzug der Wände von Selen ab, während sich in dem glühenden Rohre ein weisses Pulver absetzte und in den U-förmigen Röhren eine stark rauchende Flüssigkeit condensirte. Ich untersuchte nach Beendigung des Versuches beides und fand, dass das weisse Pulver reine Kieselsäure war, die sich wahrscheinlich auf Kosten einer geringen Menge im Apparat zurückgebliebener Luft gebildet hatte, während die Flüssigkeit aus reinem, unverändertem Chlorsilicium bestand. Sie siedete zwischen 47° und 50° und

enthielt kein Selen, so dass, falls eine dem Schwefelchlorsilicium analoge Selenverbindung besteht, sie auf diesem Wege nicht erhalten werden zu können scheint.